

Atty Dkt. No.
33766W030

#3
PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE *#4*

Applicants: Stefan Wieland, et al.

Serial No.: 09/853,902

Group Art Unit: 1764

Filed : May 14, 2001

Examiner: Unassigned

For : A Process for the Autothermal Catalytic Steam Reforming of Hydrocarbons

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY

ATTENTION: BOX MISSING PARTS
Asst. Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, Applicants hereby claim the benefit of the filing date of German Patent Appln. No. 100 25 032.7, filed in Germany on May 20, 2000.

In support of this priority claim, Applicants submit herewith a certified copy of the priority application.

Respectfully submitted,

By 

Robert G. Weilacher, Reg. No. 20,531
1850 M Street, N.W., Suite 800
Washington, D.C. 20036
Telephone: (202) 659-2811
Facsimile: (202) 263-4329

Dated: July 20, 2001



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 25 032.7

Anmeldetag: 20. Mai 2000

Anmelder/Inhaber: dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfre-
formierung von Kohlenwasserstoffen

IPC: C 01 B 3/40

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator.

Für die Produktion von Wasserstoff können bekanntermaßen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen in der Gegenwart von Wasserdampf an einem geeigneten Katalysator zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt werden. Die Reaktion ist stark endotherm und läuft zum Beispiel nach folgender Reaktionsgleichung ab:



Charakteristisch für diese Reaktion ist das sogenannte Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis S/C (Steam to Carbon ratio). In der Reaktionsgleichung (1) ist S/C gleich 1.

Eine weitere, bekannte Möglichkeit zur Erzeugung von Wasserstoff ist die katalytische, partielle Oxidation CPO (Catalytic Partial Oxidation). Hierbei werden die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff an einem Katalysator zum Beispiel gemäß Reaktionsgleichung (2) zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Eine wichtige Kenngröße für die partielle Oxidation ist die Luftzahl λ , die als Verhältnis aus eingesetzter Molanzahl Sauerstoff zu der für eine vollständige Oxidation benötigten Molanzahl Sauerstoff definiert ist (siehe Reaktionsgleichung (3)):



Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einer weiteren Möglichkeit der Wasserstoffgewinnung, der sogenannten autothermen Dampfreformierung. Dieses Verfahren kombiniert die katalytische, partielle Oxidation mit der Dampfreformierung, wobei die exotherme, partielle Oxidation die notwendige Reaktionswärme für die nachfolgende endotherme Dampfreformierung liefert. Das Eduktgemisch kann hierbei auf eine Vorwärmtemperatur vorgewärmt werden. Das Produktgemisch befindet sich bei der am Rektorausgang herrschenden Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht der

Wassergas-Shift-Reaktion. Die autotherme Dampfreformierung verbindet die Vorteile der katalytischen, partiellen Oxidation (gutes Startverhalten) mit denen der Dampfreformierung (hohe Wasserstoffausbeuten).

Die US 4,415,484 offenbart einen Katalysator für die Verwendung in einem autothermen Reformierungsreaktor. Der Katalysator enthält 0,01 bis 6% Rhodium, sowie 10 bis 35% Calciumoxid auf einem Träger aus Aluminiumoxid, welches darüber hinaus mit etwa 3 bis 15 % Magnesium promotiert ist. Der Katalysator wird in Form von Pellets eingesetzt und zeichnet sich besonders durch eine geringe Neigung zur Verkokung bei niedrigen Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnissen aus. Ein typisches Katalysatorsystem zur Durchführung der autothermen Reformierung enthält gemäß diesem Dokument auf etwa einem Drittel seiner Länge einen Eisenoxid-Katalysator für die partielle Oxidation und auf zwei Drittel seiner Länge den beschriebenen Rhodium-Katalysator.

Die WO 98/55227 beschreibt einen bifunktionalen Katalysator für die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen. Er besitzt eine Dehydrieraktivität für die Dehydrierung der Kohlenwasserstoffe sowie die Fähigkeit, die Kohlenwasserstoffkette selektiv zu oxidieren. Die Dehydrieraktivität wird durch Metalle der achten Gruppe des Periodensystems zur Verfügung gestellt, während die selektive Oxidation durch ionisierten Sauerstoff erfolgt. Quelle für ionisierten Sauerstoff sind Oxide, die mit einer Fluoritstruktur oder einer Perovskitstruktur kristallisieren wie zum Beispiel Zirkonoxid, Ceroxid, Wismutoxid usw.. Ein bevorzugter Katalysator ist zum Beispiel Pt/CeGdO. Er wird in pelletierter Form mit Durchmessern von 1,125 bis 1,5 Zoll eingesetzt.

Die WO 99/48805 beschreibt ein Verfahren zur katalytischen Erzeugung von Wasserstoff durch eine selbstunterhaltende, partielle Oxidation und Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen, wobei eine Mischung aus den Kohlenwasserstoffen und einem Sauerstoff enthaltenden Gas und gegebenenfalls Dampf an einem Katalysator umgesetzt wird, der Rhodium auf einem Trägermaterial dispergiert enthält, welches als Kationen Cer und Zirkon enthält. Der Katalysator wird in granulierter Form eingesetzt.

Die DE 197 27 841 A1 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur autothermen Reformierung von Kohlenwasserstoffen, bei denen der Brennstoff über eine Zuführungseinrichtung einem zweistufigen Reformierreaktor zugeführt wird. Das entstehende Reformat wird in einem Wärmetauscher im Gegenstrom und in wärmetauschender Weise zu von außen nach innen geführten Ausgangsstoffen der Reformierung geleitet. Der über die Zuführungseinrichtung zugeführte Brennstoff wird mit dem Ausgangsstoff direkt auf die einen Katalysator aufweisenden Reaktionszone aufgebracht, in der die

Verbrennung und Reformierung bzw. Katalyse durchgeführt wird. Der Reformierreaktor enthält in einem oberen Bereich einen mit Katalysator beschichteten Wabenkörper und in einem unteren Bereich eine mit Katalysator beschichtete Schüttung. Anstelle der Schüttung kann auch ein Wabenkörper verwendet werden.

- 5 Die autotherme Dampfreformierung erscheint als ein geeignetes Verfahren für die Wasserstofferzeugung an Bord eines mit Brennstoffzellen betriebenen Kraftfahrzeugs, da mit diesem Verfahren der für den Betrieb der Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff aus den für konventionelle Verbrennungsmotoren verwendeten Kraftstoffen gewonnen werden kann. Von wesentlicher Bedeutung für dieses Einsatzgebiet ist die Wasserstoff-
- 10 produktivität, die sowohl auf das Volumen des Katalysators, Gleichung (4), als auch auf die Masse des eingesetzten Edelmetalls, Gleichung (5), bezogen werden kann:

$$P_{\text{Kat}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{Kat}} \cdot t} \left[\frac{\text{Nm}^3}{\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}} \right] \quad (4)$$

$$P_{\text{EM}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{M_{\text{EM}} \cdot t} \left[\frac{\text{Nm}^3}{g_{\text{EM}} \cdot \text{h}} \right] \quad (5)$$

- P_{Kat} : Wasserstoffproduktivität bezogen auf das Volumen V_{Kat} des Katalysators
- 15 P_{EM} : Wasserstoffproduktivität bezogen auf die Masse des Edelmetalls
- V_{H_2} : Volumen des erzeugten Wasserstoffs unter Normalbedingungen
- t : Zeit

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur autothermen Dampfreformierung anzugeben, welches sich durch eine sehr hohe Wasserstoffproduktivität aus-
- 20 zeichnet und damit sehr gut für den Einsatz in mobilen Systemen geeignet ist.

- Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.

- Das Verfahren ist einstufig, das heißt das Eduktgemisch wird über einen einzigen Katalysator geleitet, der in der Lage ist, im Einlaufbereich des Katalysators durch katalyti-
- 30

sche, partielle Oxidation des Eduktgemisches die für die endotherme Dampfreformierung benötigte Energie bereitzustellen. Hierbei erhöht sich die Temperatur des Eduktgemisches von der Vorwärmtemperatur auf die notwendige Reaktionstemperatur zwischen 600 und 900° C. Partielle Oxidation und Dampfreformierung gehen hierbei glatt ineinander über.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator enthält auf einem Tragkörper eine Katalysatormasse, die in Form einer Beschichtung auf den geometrischen Oberflächen des Tragkörpers aufgebracht ist. Bevorzugte Tragkörper sind monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile. Die Dicke der katalytischen Beschichtung liegt in der Regel zwischen 20 und 100 µm.

Ein Vorteil dieser Katalysatoranordnung ist ihre relativ geringe Wärmekapazität. Außerdem ist die gesamte Katalysatormasse durch Ausbreitung in Form einer Schicht sehr gut für die Reaktanden zugänglich. Dies führt zu einer großen spezifischen Katalysatoraktivität und zu einer hohen Dynamik des Katalyseprozesses, das heißt das Verfahren kann den variierenden Anforderungen an die Wasserstoffproduktion im Kraftfahrzeug sehr schnell folgen. Wesentlich ist hierbei auch, dass der Prozess adiabatisch betrieben wird. Dem Katalyseprozess wird also keine Wärme durch Wärmeaustauscher entzogen, wie es zum Beispiel in dem Reaktor gemäß der DE 197 27 841 A1 der Fall ist. Das erfindungsgemäße Verfahren weist daher eine sehr kurze Anfahrzeit nach dem Kaltstart des Kraftfahrzeugs auf, da keine unnötigen Bauteile auf Betriebstemperatur erwärmt werden müssen.

Die Katalysatormasse enthält wenigstens ein Platingruppenmetall auf einem feinteiligen, oxidischen Trägermaterial. Bei der Katalysatormasse handelt es sich also um einen geträgerten Katalysator oder Trägerkatalysator. Der Begriff des Trägerkatalysators bezieht sich im Rahmen dieser Erfindung nur auf die Katalysatormasse und wird scharf von dem Katalysator unterschieden werden, der aus dem Tragkörper mit dem darauf in Form einer Beschichtung aufgetragenen Trägerkatalysator besteht.

Als oxidisches Trägermaterial für die Platingruppenmetalle kommen Oxide aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe in Frage. Bevorzugt werden Materialien mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m²/g eingesetzt, um eine möglichst hochdisperse Verteilung der katalytisch aktiven Komponenten auf dieser großen Oberfläche zu ermöglichen. Die Techniken zur

Herstellung eines solchen Trägerkatalysators und zur Beschichtung eines inerten Trägers damit sind dem Fachmann bekannt.

5 Zur thermischen Stabilisierung und als Promotoren kann die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthalten.

10 Die Katalysatormasse enthält als Edelmetall bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% Rhodium, bezogen auf ihr Gesamtgewicht. Rhodium weist eine hohe Aktivität für die Dampfreformierung auf, wobei gleichzeitig seine Oxidationsaktivität verglichen mit der von Platin gering ist. Hierdurch wird die partielle Oxidation des Eduktgemisches am Einlauf des Katalysators gedämpft und es werden hohe Temperaturspitzen vermieden, die den Katalysator zerstören könnten. Zur Anpassung der Oxidationsaktivität an die Erfordernisse des Prozesses kann die Katalysatormasse noch Platin mit einem Gewichtsverhältnis von
15 Rhodium zu Platin zwischen 20:1 und 2:1, bevorzugt 10:1 bis 3:1 enthalten. Wichtig ist hierbei, dass der Gewichtsanteil von Platin geringer ist als der von Rhodium, um eine zu stürmische Oxidation am Einlauf des Katalysators zu vermeiden.

Bevorzugt wird eine Katalysatormasse verwendet, die Rhodium und gegebenenfalls Platin auf einem aktiven Aluminiumoxid enthält. Diese Katalysatormasse kann zusätzlich
20 noch Ceroxid zur Verminderung von Rußablagerungen und zur Erhöhung der Schwefelresistenz enthalten.

Das Verfahren kann mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Kohlenwasserstoffgemischen wie Benzin oder Dieselöl betrieben werden. Je nach verwendetem Kohlenwasserstoff kann mit Dampf/Kohlenstoff-Verhältnissen S/C zwischen
25 0,7 und 4 gearbeitet werden. Die Luftzahl λ des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur werden dabei so gewählt, dass sich am Ausgang des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.

Das vorgeschlagene Verfahren stellt nur einen Teil eines Gesamtverfahrens zur Gewinnung von Wasserstoff an Bord eines mit Brennstoffzellen ausgerüsteten Kraftfahrzeugs
30 dar. Das Gesamtverfahren umfasst neben der autothermen Reformierung noch Verfahrensstufen zur Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Reformat durch zum Beispiel ein oder mehrere Wassergas-Shift-Stufen. Außerdem enthält das Gesamtverfahren auch eine katalytische Verbrennung des Anodenabgases der Brennstoffzelle. Die Reaktion in

den Wassergas-Shift-Stufen und die katalytische Verbrennung sind exotherm und liefern im Dauerbetrieb des Fahrzeugs die notwendige Wärmemenge zur Vorwärmung des Eduktgemisches auf eine geeignete Vorwärmtemperatur zwischen etwa 270 und 350° C.

- 5 Beim Kaltstart wird der Katalysator kurzzeitig mit einem Eduktgemisch betrieben, welches nur die Kohlenwasserstoffe und Luftsauerstoff enthält, um das Gesamtsystem durch eine katalytische, partielle Oxidation am Katalysator schnell auf Betriebstemperatur zu erwärmen. Nach Erreichen der Betriebstemperaturen wird zur autothermen Reformierung übergegangen, indem dem Eduktgemisch Wasserdampf zugefügt wird. Alternativ hierzu können die Betriebstemperaturen auch durch andere Vorheizmaßnahmen
10 eingestellt werden.

Beispiel 1:

Es wurde eine Mischung aus Isooktan und Toluol (jeweils 50 Gew.-%) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert.

- 15 Bei dem im Verfahren eingesetzten Katalysator handelte es sich um einen katalytisch beschichteten keramischen Wabenkörper mit einer Zelldichte von 62 Zellen pro Quadratzentimeter und einem Volumen von 35 ml. Die katalytische Beschichtung bestand aus einem Rhodium/Aluminiumoxid-Trägerkatalysator und war in einer Konzentration von 150 Gramm pro Liter auf den Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration des Rhodiums betrug 1 g/l.

- 20 Zur Durchführung der autothermen Reformierung wurden die flüssigen Kohlenwasserstoffe verdampft. Anschließend wurden die verdampften Edukte sowie die benötigte Luft jeweils getrennt auf 350° C erhitzt und dann gemeinsam über den Katalysator geleitet, um ihn zunächst durch katalytische, partielle Oxidation auf seine Betriebstemperatur von etwa 600° C vorzuheizen. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde der
25 benötigte Wasserdampf dem Eduktgemisch zudosiert. Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

Isooktan/Toluol:	267 g/h
Wasser:	526 g/h
Luft:	908 NI/h

- 30 Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.

Das Trockenreformat enthielt 36 Vol.-% Wasserstoff, 12,2 Vol.-% Kohlenmonoxid, 11,8 Vol.-% Kohlendioxid und 40 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von $P_{\text{Kat}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{lh}$, beziehungsweise $P_{\text{EM}} = 39 \text{ Nm}^3/\text{gh}$.

Beispiel 2:

- 5 Es wurde Isooktan nach dem erfindungsgemäßen Verfahren reformiert. Es wurde der selbe Katalysator und unter denselben Betriebsbedingungen wie in Beispiel 1 eingesetzt.

Im stationären Betrieb wurde der Katalysator mit folgenden Stoffmengen belastet:

	Isooktan:	267 g/h
10	Wasser:	509 g/h
	Luft:	981 NI/h

Die Temperatur des den Katalysator verlassenden Produktgasgemisches lag zwischen 680 und 700° C.

- 15 Das Trockenreformat enthielt 37 Vol.-% Wasserstoff, 12,0 Vol.-% Kohlenmonoxid, 9,4 Vol.-% Kohlendioxid und 40,6 Vol.-% Stickstoff. Hieraus errechnet sich eine Wasserstoffproduktivität von $P_{\text{Kat}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{lh}$, beziehungsweise $P_{\text{EM}} = 40 \text{ Nm}^3/\text{gh}$.

Dagegen ergibt sich aus Beispiel 7 der WO 99/48805 unter der Annahme einer typischen Schüttdichte für das Katalysatorgranulat von 500 g/l nur eine Wasserstoffproduktivität von $P_{\text{Kat}} = 1,8 \text{ Nm}^3/\text{lh}$, beziehungsweise $P_{\text{EM}} = 3,6 \text{ Nm}^3/\text{gh}$.

- 20 Die Wasserstoffproduktivität des erfindungsgemäßen Verfahrens ist also um mehr als eine Größenordnung größer als die von bekannten Verfahren und ermöglicht somit bei gleicher Wasserstoffproduktion eine wesentliche Verkleinerung des hierzu benötigten Reaktors.

Patentansprüche

1. Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf
5 über einen Katalysator,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Verfahren adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem
Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der
10 Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon
und Zeolithe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Katalysatormasse zusätzlich wenigstens ein Oxid ausgewählt aus der
15 Gruppe Boroxid, Wismutoxid, Galliumoxid, Oxide der Alkalimetalle, Oxide der
Erdalkalimetalle, Oxide der Nebengruppenelemente und Oxide der Seltenerdmetalle in einer Konzentration von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Katalysatormasse, enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Katalysatormasse Rhodium in einer Konzentration von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Katalysatormasse zusätzlich Platin mit einem Gewichtsverhältnis von
Rhodium zu Platin zwischen 20:1 bis 2:1 enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Trägermaterial für Rhodium und gegebenenfalls Platin aktives Aluminiumoxid verwendet wird.
30

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Katalysatormasse zusätzlich Ceroxid enthält.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Tragkörper für die katalytische Beschichtung monolithische Wabenkörper aus Keramik oder Metall, offenzellige keramische oder metallische Schaumkörper, Metallbleche oder unregelmäßig geformte Bauteile verwendet werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Kohlenwasserstoffe aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin oder Dieselöl eingesetzt werden.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Luftzahl λ des Eduktgemisches und seine Vorwärmtemperatur so gewählt werden, dass sich am Ausgang des Katalysators eine Temperatur zwischen 600 und 900° C einstellt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass im Eduktgemisch ein Verhältnis S/C zwischen 0,7 und 4 eingestellt wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autothermen, katalytischen Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen durch Leiten eines auf eine Vorwärmtemperatur erwärmten Eduktgemisches aus den Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Wasser oder Wasserdampf über einen Katalysator. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass es adiabatisch betrieben wird und der Katalysator auf einem Tragkörper eine Beschichtung aus einer Katalysatormasse aufweist, welche mindestens ein Platingruppenmetall auf einem oxidischen Trägermaterial aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Mischoxide hiervon und Zeolithe enthält.
